Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
(Vorstand: Geheimrat Prof. Dr. Dimroth).

Katalytische Versuche an Phenolestern.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfaßt und der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

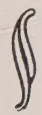
BAYERISCHEN JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU WÜRZBURG

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt von

Wilhelm Schneider
aus Marne in Holstein.



1 9 3 6

Druck von Gebrüder Memminger Würzburg

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
der Universität Würzburg.

Referent:
Professor Dr. Siegfried Skraup.

Tag der mündlichen Prüfung 27. Mai 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549803_0175

Inhalt.

	Seite
Allgemeiner Teil	7
Experimenteller Teil	
Allgemeine Arbeitsweise	24
a) Präparierung der Bleicherden	24
b) Versuchsanordnung	24
c) Versuchsaufarbeitung	24
Versuchsteil	
I. Diäthylessigsäure und alpha-Naphthol	25
II. Veresterungsversuche mit Phosphorwolframsäure als Katalysator	25
a) Zimtsäure und Phenol	25
b) Crotonsäure und Phenol	26
III. Veresterungsversuche mit Bleicherden als Katalysatoren	26
a) n.-Buttersäure und Phenol	26
b) Isovaleriansäure und	
1. ortho-Kresol	26
2. Kreosol	27
c) Diäthylessigsäure und alpha-Naphthol	27
d) Bernsteinsäure und Phenol	27
e) Adipinsäure und Phenol	27
f) Phthalsäureanhydrid und Phenol	27
g) Phenylessigsäure und para-Kresol	28
h) Benzoesäure und	
1. Phenol	28
2. p.-Kresol	28
3. alpha-Naphthol	28
i) p.-Toluylsäure und Phenol	29
k) Anissäure und o.Kresol	29
l) Salicylsäure und Phenol	29
m) Crotonsäure und Phenol	29
n) Zimtsäure und Phenol	30
o) Hippursäure und Phenol	31
p) Benzoesäure und o.-Nitro-Phenol	31
q) m. Nitro-Benzoesäure und o.-Kresol	32

Seite

IV. Versuche über Esterumwandlungen
a) Phenylbenzoat 32
b) Versuche mit Resorcindi- und -monoacetat 32
c) n.-Buttersäure alpha-Naphtholester 34
d) p.-Kresylbenzoat 34
e) Benzoesäure-alpha-Naphtholester 35
(und p.-Kresol) 36

V. Umwandlungsversuche an Aniliden 37
a) Acetanilid 37
b) Acetparatoluicid 37

VI. Oxyketon-Umwandlungen 38
a) 4-Oxy- 1-Naphthyl-Propylketon 38
b) 4-Oxy- 1-Naphthyl-Phenylketon 39
c) 1-Oxy- 2-Naphthyl-Phenylketon 39

VII. Ringschlußversuche 39
a) Herstellung von 3-Oxy-1, 2-Benzofluorenon 39
b) Herstellung von 1-Oxy-2, 3-Benzofluorenon 39

VIII. Friedel-Crafts-Reaktionen 40

IX. Versuche in wässeriger Lösung 40

Allgemeiner Teil.

Um Carbonsäureester von Phenolen zu gewinnen, muß man bekanntlich den Umweg über Säurechloride, -anhydride oder ähnliche Derivate gehen, da sich die Phenole mit den freien Säuren praktisch nicht verestern lassen. Dies erklärt sich gut aus den allgemeinen Erscheinungen bei der Veresterung, von denen hier interessieren die Feststellungen von Menschutkin [1]), der fand:

1. Die Veresterungsgeschwindigkeit tertiärer Alkohole und Phenole (bezw. tertiärer Säuren) ist gering verglichen mit derjenigen sekundärer und verschwindend im Vergleich zu primären.
2. Das Reaktionsgleichgewicht bei der Esterbildung aus tertiären Alkoholen oder Phenolen (bezw. tertiären Säuren) liegt äußerst ungünstig.

Die Schwierigkeit der Esterbildung aus den freien Komponenten leuchtet daher bei den Phenolen als tertiären Alkoholen ein.

Die Esterausbeute ließe sich theoretisch durch Entfernen des gebildeten Wassers verbessern. Versuche mit der bei 210° siedenden Diäthylessigsäure und Naphthol zeigten aber, daß praktisch damit nichts erreicht werden kann. Dies ist erst möglich durch Erhöhung der Veresterungsgeschwindigkeit durch geeignete Katalysatoren. Als solche haben sich bei der Esterbildung aus Alkoholen anorganische Säuren erwiesen und zwar hat sich dabei gezeigt, daß ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung ihrer Stärke, d. h. ihrem Dissoziationsgrad direkt proportional ist. Diese Tatsache deutete Goldschmitt [2]) durch seine Oxoniumtheorie. Danach bildet das von der Säure gelieferte Proton mit dem Alkohol einen Oxoniumkomplex. Dieser geht mit der Carbonsäure in Ester und Oxonium-Ion über. Letzteres zerfällt dann in Wasser und Proton:

A. $H^+ + R \cdot OH \rightleftarrows \left[RO\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]^+$

$$\left[RO\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]^+ + R'CO \cdot OH \rightleftarrows R'CO \cdot O \cdot R + \left[HO\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]^+$$

$$\left[HO\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$$

---

[1]) A. 197, S. 220 (1897).
[2]) Ztschr. Phys. Chem. 99, 119 (1921).

Bei der Übertragung der Goldschmitt'schen Auffassung auf die Phenolveresterung ist nun zu bedenken, daß Phenole saurer als Alkohole sind und deswegen weniger leicht Protonen binden. — Die Phenolesterbildung liefert brauchbare Ausbeuten:

1. Bei hoher H-Ionen Konzentration, was Michaelis [3]) bei der Katalyse mit starken aromatischen Sulfosäuren feststellte.
2. Bei der Katalyse mit mittelstarken Säuren, deren Anion die Komplexbildung begünstigt, den Iso- und Heteropolysäuren, unter denen Kaupp [4]) und wir u. a. die Phosphorwolframsäure geeignet fanden [5]).

Als Beispiel sei angeführt, daß die Zimtsäurephenylesterbildung bei Gegenwart von Phosphorwolframsäure aus den Komponenten neben anderweitigen Produkten zu 52% der umgesetzten Säure verläuft.

Auch die sogenannten Bleicherden [6]) zeigten sich hervorragend geeignet. — Diese schwer flüchtigen, sauren [7]) Katalysatoren, die „Kristall"- bezw. Konstitutionswasser enthalten, sind als Oxoniumheterosilikate aufzufassen, bei denen anstelle des komplexen Anions der im homogenen System wirkenden Polysäuren (z. B. der Phosphorwolframsäure) der wesentliche Teil des Kristallgitters (d. h. sein Anionteil) die für die Veresterung entscheidende Oxoniumkomplexbildung erleichtert. Ihr Konstitutionswasser ist leicht durch Alkohole oder Phenole ersetzbar, ohne daß die Gittereigenschaften wesentlich geändert werden. Diese Tatsache stellte sich bei ihrer Präparierung heraus und entspricht völlig der Darstellung freier Ferrocyanwasserstoffsäure über ihr Äther„salz" sowie der üblichen Isolierung der wasserlöslichen Heteropolysäuren. Für die Phenolesterbildung mit Bleicherden wurden nach Kaupps und unseren Versuchen bisher folgende Phenole und

---

[3]) Diss. Michaelis, Würzburg 1934.
[4]) Noch nicht veröffentlicht.
[5]) Deren Eigenschaft, schwach basische Stoffe, wie die amphoteren Eiweißstoffe, zu fällen, steht in engster Beziehung zu den von uns untersuchten Erscheinungen.
[6]) Über diese siehe Kausch, Das Kieselsäuregel und Bleicherden, Verlag Springer 1927.
[7]) Diss. Lindner, Würzburg 1934.

Säuren geeignet befunden, deren Kombinationsmöglichkeit sich aus dem experimentellen Teil ergibt [8]):

Phenole	Fett- und Dicarbonsäuren	Fett- und arom. Säuren	ungesättigte Säuren
o. u. p. Kresol	Buttersäure	Phenylessigsäure	Crotonsäure
Phenol	Valeriansäure	Toluylsäure	Zimtsäure
Kreosol	Diäthylessigsäure	Benzoesäure	
Urteerphenole	Bernsteinsäure	Oxybenzoesäure	
Naphthol	Phtalsäure	Anissäure	
	Adipinsäure		

Negativ fielen Versuche mit o. Nitrophenol und auch mit Nitrobenzoesäure aus.

Interessant sind auch die bei dieser Gelegenheit festgestellten Unterschiede in Bezug auf die quantitative Wirkung der verschiedenen zur Bleicherdegruppe gehörenden Katalysatoren:

Crotonsäure mit Phenol unter identischen Bedingungen mit den betreffenden Katalysatoren gerührt, ergab:

Crotonsäurephenylester	umgesetze Säure	mit Katalysator
42 %	67 %	Tonsil
37 %	42 %	Frankonit
12 %	47 %	Floridin
11 %	35 %	Fuller Erde

Wie sich zeigt, wirkt Tonsil am stärksten, gefolgt von Frankonit, dann Floridin und schließlich Fuller Erde. Diese Reihe stimmt mit der von Lindner [9]) aufgestellten überein. Er prüfte die Bleicherden auf ihren Säuregrad und stellte dabei fest, daß in obiger Reihenfolge Tonsil am sauersten, Fuller Erde am wenigsten sauer war.

Neben diesen Estern bilden sich fast immer wechselnde Mengen von Oxyketonen und zwar nach der Konstitution der Komponenten manchmal nur in Spuren, dann aber auch in Ausbeuten bis zu 70%.

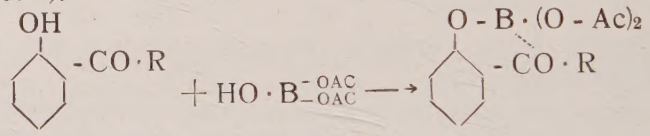
---

[8]) Vgl. auch die Beispiele des DRP. 565, 969.

[9]) Diss. Lindner, Würzburg 1934.

So liefert nach den Angaben Kaupps, denen wir unsere Befunde zuordnen können **Phenol** mit Benzoesäure neben dem Ester bis zu 20% Oxyketone, **alpha Naphthol** sogar 66%. — Diese Angaben beziehen sich auf die Gesamtausbeute an Oxyketonen, worunter die Summe der gebildeten para und ortho Verbindungen zu verstehen ist. Der sehr empfindliche und bequeme Nachweis der ortho Oxyketone, die nie zu fehlen scheinen, mit Pyraboracetat [10]) hat dabei gute Dienste geleistet. Er beruht darauf, daß eine in Essigsäureanhydrid gelöste Probe eines o. Oxyketons schon nach kurzem Kochen mit Pyraboracetat einen stark fluoreszierenden inneren Komplex bildet [11]).

B.



Die Fluroreszenz ist bisweilen schon mit bloßem Auge wahrnehmbar, meistens aber erst unter der Quecksilberquarzlampe.

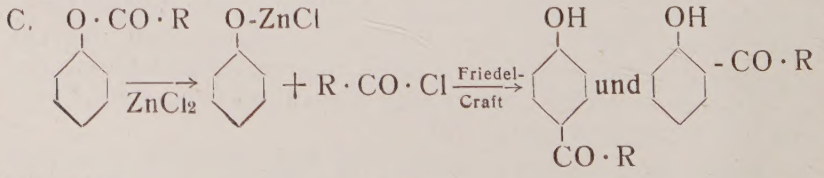
Die Bildung solcher Oxyketone neben Phenolestern oder auch aus diesen selbst ist bisher als sog. Fries'sche Verschiebung [12]) bekannt.

Der Ester wird nach Fries und von Auwers mit Aluminium- oder Zinkchlorid bei hoher Temperatur verbacken oder nach Rosenmund-Schnurr und Lederer unter milden Bedingungen in einem geeigneten Lösungsmittel denselben Katalysatoren ausgesetzt. Es entstehen Oxyketone.

Der Verlauf der Fries'schen Verschiebung wird verschieden gedeutet.

Skraup und Poller nehmen eine Aufspaltung mit nachfolgender Resubstitution an:

C.



[10]) Pictet, Ber. 36, 2219, (1903).
[11]) Dimroth-Faust, Ber. 54, 3020 (1921).
[12]) Fries: Ber. 41, 4272 (1908), Ber. 54, 709 (1921), Ber. 58, 2835 (1925). Auwers: Ber. 47, 3292 (1914), Ber. 54, 1535 (1921), 58, 34 (1925). Auwers und Mauß: Ber. 61, 1498 (1928). Rosenmund: A. 460, 56—98 (1928). Lederer: Journ. pr. 135, 49 (1932). Skraup und Poller: Ber. 57, 2037 (1924).

Auwers und Mauß halten hingegen an der Auffassung einer intramolekularen Verschiebung fest. Rosenmund und Schnurr lehnen beide Auffassungen ab und fassen sie als bimolekulare Reaktion auf.

Die Skraup'sche Ansicht wird durch mannigfaltige Befunde gestützt: **Sandulesko** und Gigers [13]) stellten fest, daß 1 Mol Phenol mit 1 Mol Aluminiumchlorid unter Freisetzen von 1 Mol Salzsäure reagiert. Es entsteht dabei wahrscheinlich $Ar.O.Al.Cl_2$ das dem Zinksalz des Skraup'schen Reaktionsschemas entspräche. — Cox [14]) konnte das von Skraup und Poller vermutete Säurechlorid abfangen.

Enger an unsere oben berichteten Erscheinungen schliessen sich die Beobachtungen von Skraup und Kaupp [15]) an, welche bei der Vereinigung von Ketenen mit Phenol neben den Estern Oxyketone erhielten, die aber nicht sekundär aus den Estern entstanden sein konnten. Keten und Phenol vereinigten sich also sowohl zum Ester als auch zum Oxyketon: gehen Konkurrenzreaktionen ein, die Ester- und Oxyketonbildung. Skraup und Michaelis [16]) erhielten bei der mit Benzolsulfosäure katalysierten Veresterung von Phenol mit Benzoesäure neben dem Ester Oxyketone. Sie stellten dabei fest, daß bei längerer Versuchsdauer und Nicht-Entfernen des entstehenden Wassers sich die Oxyketon- auf Kosten der Esterbildung mehrte, daß aber gleichzeitig der Gesamtumsatz an Benzoesäure bei der längeren Versuchsdauer von 97% auf 87% fiel. Dies läßt sich nur durch eine Spaltung des Esters durch Wasser und darauf folgende Resubstitution im Kern des Phenols erklären. Die Oxyketon- und Esterbildung aus Säuren und Phenol sind also (bei hoher Wasserstoffionenkonzentration) genau so Konkurrenzreaktionen, wie aus Keten und Phenol, nicht Folgereaktionen.

An einer Reihe von Versuchen, bei denen die Ester jetzt mit Bleicherden anstelle von Aluminium- oder Zinkchlorid in der Hitze behandelt wurden, konnten wir neue Tatsachen und Belege für die Skraup'sche Auffassung bringen. Gleichzeitig zeigen sie noch einmal deutlich den quantitativen Unterschied im Wirkungsgrad der verschiedenen Bleicherden, wie sie die oben angegebene (Lindner'sche) Reihenfolge zeigt.

---

[13]) C. 1931, I. S. 931.
[14]) Journ. Am. Soc. 52, 352 (1930).
[15]) Diss. Kaupp, Würzburg (1930).
[16]) Diss. Michaelis, Würzburg (1934).

I. Zwei noch nicht veröffentlichte Versuche Kaupps seien mitangeführt:

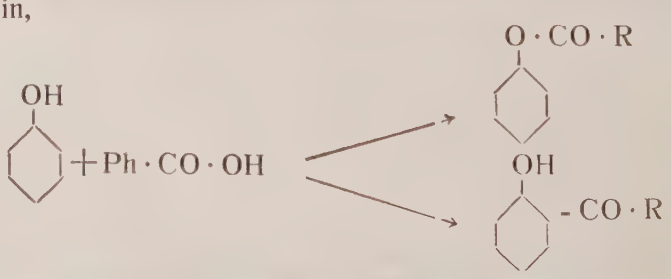
1. Phenolbenzoat wird in siedendem Phenol 8 Stunden lang mit Frankonit erhitzt, wobei langsam Phenol und etwa vorhandene Feuchtigkeit abdestilliert.

2. Phenolbenzoat wird in siedendem mit Wasser gesättigtem Phenol 8 Stunden lang mit Frankonit erhitzt und das langsam abdestillierende in demselben Maße durch Zugabe frischen wassergesättigten Phenols ersetzt. Der Wassergehalt der Schmelze ist also praktisch gleichgeblieben. Das Versuchsergebnis

Ansatz	Oxyketon in %	Esterumsatz in %
Phenylbenzoat in Phenol	20% para + 3% ortho	30 %
Phenylbenzoat in wasserhaltigem Phenol	37% para + 4% ortho	48 %

zeigt, daß sich im zweiten Versuch der Esterumsatz und damit parallel die para-Ketonbildung gesteigert hat. Die konstante geringe Wassermenge hat anscheinend die Esterspaltung begünstigt. Die Spaltstücke, Phenol und Benzoesäure, gehen dann die miteinander konkurrierende Ester- und Ketonbildung ein,

D.

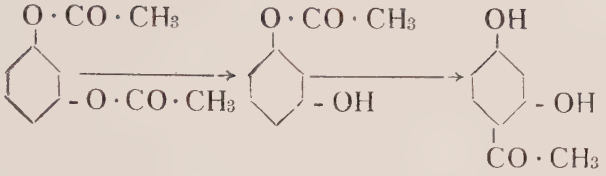


II. Resorcindiacetat wurde bei 195° mit Tonsil, Frankonit, Floridin und Fuller Erde 7½ Stunden gerührt [17]).

[17]) Um etwa gebildetes Keten abzufangen, legten wir dem Reaktionsgefäß in diesem wie auch den folgenden Versuchen ein mit Anilin gefülltes Peligothrohr vor. Das Keten müßte nach

$$C_6H_5NH_2 + R \cdot CH = CO \longrightarrow C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$$

als Anilid abgefangen werden. Anilide wurden nicht gefunden.

E. 

Es bildete sich wie aus der Tabelle

Katalysator	Resacetophenon	Resorcin-monoacetat	Ester umgesetzt
Tonsil	57 %	14 %	88 %
Frankonit	54 %	17 %	78 %
Floridin	29 %	25 %	59 %
Fuller Erde	Spuren	32 %	56 %

ersichtlich, je nach der Wahl des Katalysators, für dessen Stärke die umgesetzte Estermenge ein anschauliches Maß ist, wechselnde Mengen von Resacetophenon und Resorcinmonoacetat. — Auch hier muß eine Esterspaltung angenommen werden, und nachherige Resubstitution. Die beiden neu entstandenen Produkte, die beide um eine Acetylgruppe ärmer sind als das Resorcindiacetat lassen ihre Bildung nur so erklären. (Auch die bei der Versuchsaufarbeitung gefundene freie Essigsäure beweist die Spaltung).

In diesem Sinne wäre also das Resorcinmonoacetat Zwischenprodukt der Resacetophenonbildung, die bei der Katalyse mit dem stärker sauren Tonsil zur Hauptsache eintritt, während mit der schwächer sauren Fuller Erde die Reaktion ganz überwiegend beim Resorcinmonoacetat stehen bleibt. — Diese Vermutung bestätigte sich bei der Verwendung des Resorcinmonoacetates zu Vergleichsversuchen, bei denen es wie bei den oben angeführten Resorcindiacetatversuchen 7½ Stunden bei 195° mit den beiden Katalysatorpräparaten gerührt wurde:

Katalysator	Resacetophenon	Esterumsatz
Tonsil	85 %	100 %
Fuller Erde	10 %	26,5 %

Nur Tonsil führt in nennenswertem Umfang bis zum Oxyketon.

III. Buttersäure-alpha-Naphtholester wurde mit Tonsil und Fuller Erde bei gleicher und verschiedener Temperatur gerührt:

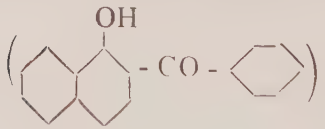
Katalysator	Temperatur	Dauer (Std.)	Oxyketon	Esterumsatz
a) Tonsil	195°	7,5	70 %	95 %
b) Fuller Erde	195°	7,0	7 %	28 %
c) Fuller Erde	195°	20,0	13 %	48 %
d) Tonsil	65°	16,0	8 %	26 %

Auch hier muß eine Spaltung des Esters und anschließende konkurrierende Ester- und Oxyketonbildung angenommen werden, wofür auch das bei der Aufarbeitung gefundene freie alpha-Naphthol und Buttersäure sprechen.

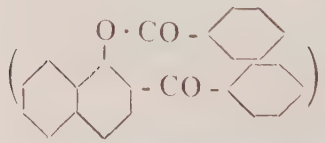
Interessant sind auch die Vergleiche über die Wirkungsstärke der beiden Katalysatorpräparate wie sie namentlich durch den Vergleich der Versuchsanordnungen a) und b), oder auch b) und d) sich ergeben.

Stützen all diese Ergebnisse schon die oben entwickelte Auffassung der Vorgänge, so vermögen die folgenden Versuche sie zu beweisen.

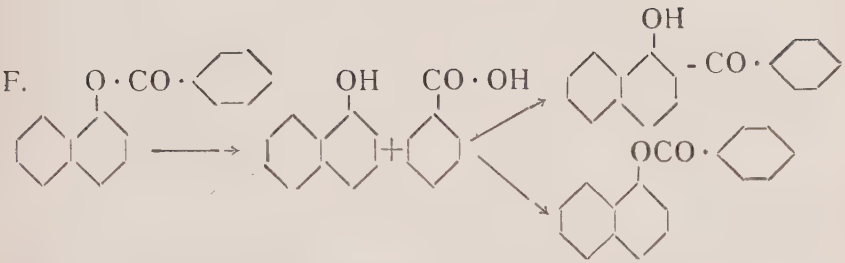
I. Benzoesäure-alpha-Naphtholester wurde mit Tonsil 7½ Stunden bei 195° gerührt. Der Ester war zu 67% umgesetzt. Neu entstanden waren 25% o. Oxynaphthylphenylketon



und 31% seines Benzoats



Die Bildung des benzylierten o. Oxynaphthylphenylketons kann nur so erklärt werden, daß eine Esterspaltung eintritt. Die Spaltstücke (Säure und Naphthol) gehen dann die Konkurrenzreaktion ein: Esther- und Oxyketonbildung (F.). Dabei kann natürlich auch das veresterte Oxyketon entstehen, dadurch, daß das o. Oxyketon verestert wird oder allenfalls, daß die Säure in den Kern des Naphtholesters eingreift.

F. 

Wir hofften nun, die intermediär auftretenden Spaltstücke auch abfangen zu können.

Dabei gingen wir aus von der Tatsache, daß p. Kresol mit Benzoesäure und Tonsil neben wenig o. Oxyketon das p. Kresylbenzoat in einer Ausbeute bis zu 45% gibt und daß dieses Kresylbenzoat für sich in derselben Zeit zu 22% umgewandelt wurde, wobei 10% Oxyketon entstand. (Versuche im experimentellen Teil S. 28 und S. 35). Wenn wir Benzoesäure-alpha-Naphtholester mit p. Kresol und Tonsil erhitzten, müßte also nach der Spaltungsvorstellung zur Hauptsache p. Kresylbenzoat entstehen, während bei allen intramolekularen Umlagerungen des Naphtholbenzoats zu Oxynaphthylphenylketon die Gegenwart von Kresol als Lösungsmittel gleichgültig bleiben müßte.

II. Benzoesäure - alpha - Naphtholester wurde mit einem Überschuß von p. Kresol mit Tonsil gerührt. Der Ester war bis auf 3% verschwunden. Es entstanden neu 79,3% der theoretisch möglichen Menge an p. Kresylbenzoat [18]) und 20% o. Oxynaphthylphenylketon. — Unsere Vermutung bestätigte sich also und die Esterspaltung ist damit bewiesen.

Bei Crackprozessen an Phenylestern nicht tertiären Säuren fanden Skraup [19]) und Mitarbeiter zwei miteinander konkurrierende Spaltungsreaktionen: Die Kohlensäure- (I) und Ketenspaltung (II).

G. $R_2 \cdot CH \cdot CO \cdot OPh \begin{cases} \xrightarrow{I.} R_2 \cdot CH \cdot Ph + CO_2 \\ \xrightarrow{II.} R_2 \cdot C = C = O + Ph \cdot OH \end{cases}$

Eine Folge der letzten war eine Oxyketonbildung.

---

[18]) Berechnet auf verschwundene p. Kresolmenge, siehe S. 36.
[19]) Diss. Kaupp, Würzburg (1930), Diss. Hock, Würzburg (1931).

Eine ähnliche Konkurrenzreaktion tritt bei der Überhitzung von Säureamiden auf [20]):

$$\text{H.}\quad R_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot Ph \begin{cases} \rightarrow R_2 \cdot CH_2 + C_6H_5N{=}C{=}O \\ \rightarrow R_2{=}C{=}C{=}O + Ph \cdot NH_2 \end{cases}$$

Da unsere Esterversuche mit Bleicherden zeigten, daß hier lediglich die der Ketenspaltung entsprechende Reaktion und Oxyketonbildung eintrat (ohne die CO_2-Ausspaltung), untersuchten wir den Einfluß der Bleicherden auch bei der Säureamidspaltung, in der Erwartung, daß auch hier nur Aminoketonbildung stattfinde. Unsere Untersuchungen, bei denen wir Acetanilid mit Fuller Erde, Frankonit und Tonsil bei 195° 20 Stunden lang rührten, bestätigen dies. Außer para-Aminoacetophenon wurde Anilin und freie Essigsäure bei der Versuchsaufarbeitung gefunden. Die Übersicht

Katalysator	p.-Aminoacetophenon	Anilid-Umsatz
Fuller Erde	37 %	58 %
Frankonit	26 %	49 %
Tonsil	17 %	76 %

zeigt, daß Tonsil genau wie bei den Esterumwandlungen am stärksten spaltend wirkt, daß es aber am wenigsten p.-Aminoacetophenon bildet, was vielleicht auf den ersten Blick überrascht. Bedenkt man aber, daß das saure Tonsil leichter als Fuller Erde Anilin s a l z bilden müßte und daß dieses sich bei der Kernsubstitution fast ebenso träg verhält wie der unsubstituierte Benzolkern [21]), so ist begreiflich, daß die Spaltstücke (Essigsäure und Anilin s a l z) schwer miteinander p.-Aminoacetophenon bilden [22]).

Bei einem Versuch mit Acetparatoluidid wurde kein o.-Aminoketon gefunden.

---

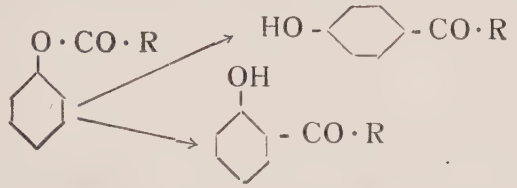
[20]) Diss. Schrepfer, Würzburg (1929), Diss. Hock, Würzburg (1931), Diss. Michaelis, Würzburg (1934).

[21]) „Antiauxochromwirkung" der Salzbildung der Aminogruppe nach Kauffmann u. a.

[22]) Vgl. ähnliche Erscheinungen bei der Kuppelung von Anilin in wechselnd saurer Lösung: K. H. Mayer, Ber. 54, 2267, Rosenheim und Unger, Ber. 61, 395.

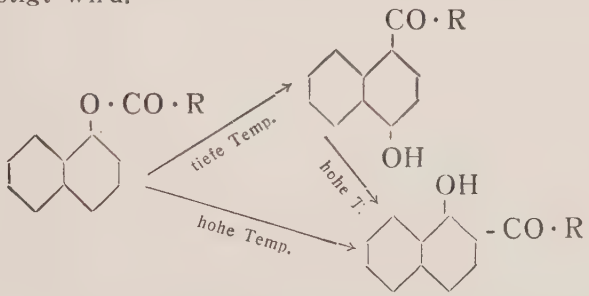
Bei diesen Reaktionen ähnlich der Fries'schen Verschiebung dürfte nun die Frage interessieren, welches von den möglichen isomeren Oxyketonen nun entsteht, für einfachere also die Frage nach den Mengenverhälnissen der ortho oder para-Verbindungen:

J.



Wenn wir bei unseren hohen Temperaturen (195°) für gewöhnlich überwiegend o r t h o - Oxyketone erhielten [23]), so entspricht das in gewissem Sinne den Befunden Lederers [24]), der zeigen konnte, daß bei milden Bedingungen, d. h. bei tiefer Temperatur der Eintritt in die para-Stellung neben der stets erfolgenden ortho-Substitution bevorzugt, und daß bei steigender Temperatur die o.-Oxyketon- auf Kosten der p.-Oxyketonbildung begünstigt wird.

K.



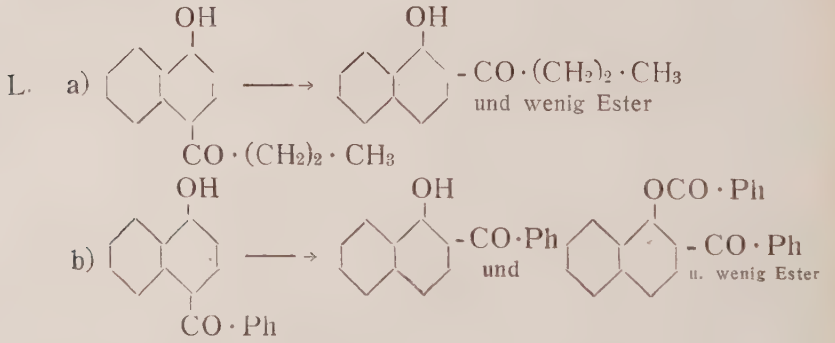
Er arbeitete in Nitrobenzollösung unter Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator. Beim Essigsäure-, Buttersäure- und Phenylessigsäureester des alpha-Naphthols konnte er die entsprechenden para- Ketone bis zu 40% fassen. Die Gesamtausbeute an para und ortho-Oxyketon betrug bestensfalls 58%. Bei Temperatursteigerung verschob sich bei gleichbleibender Gesamtausbeute die Bildung zugunsten des o.-Oxyketons.

---

[23]) Ausnahmen bei der Veresterung von Isovaleriansäure mit o. Kresol, Benzoesäure mit Phenol s. exper. Teil!

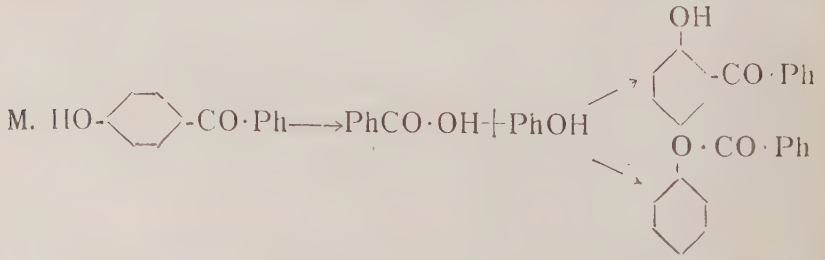
[24]) Journ. pr. 135, 49, (1932).

Diese interessanten Befunde konnten wir ergänzen und erweitern durch zwei Versuche, bei denen para-Oxyketone mit Hilfe von Fuller Erde bei 195° in 7 Stunden völlig verwandelt wurden.

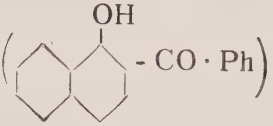


		ortho-Oxyketon	sonstiges	Ester
p.-Oxynaphthyl-propylketon	geben	93 %	—	0,8 %
p.-Oxynaphthyl-phenylketon		25 %	57 % Benzoat d. o.-Ketons	2,0 %

Es entsteht also neben dem ortho-Oxyketon jedesmal der entsprechende Ester, allerdings in sehr geringer Menge. Diese Tatsache, die sich mit Angaben Rosenmunds deckt, und noch deutlicher das Auftreten von benzoyliertem ortho-Oxynaphthylphenylketon zeigen, daß auch die p.-Oxyketone spaltbar sind (in Säure + Phenol), und daß ihre Spaltstücke dann genau wie bei der Esterspaltung die Konkurrenzreaktion eingehen: Oxyketon- und Esterbildung:



Diese Tatsache, daß Bleicherden para-Oxyketone spalten, veranlaßte uns, auch ortho-Oxyketone daraufhin zu unter-

suchen. Wir stellten fest, daß diese unter unseren Bedingungen durchaus beständig sind, was ein Versuch mit o.-Oxynaphthyl-phenylketon zeigt  : Es wurde 3 Stunden lang mit Tonsil zum Sieden erhitzt, und fast quantitativ unverändert zurückerhalten.

Die analogen Ergebnisse der Umwandlung von Estern mit Aluminiumchlorid und ähnlichen einerseits oder mit Bleicherden andererseits erweisen eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen diesen beiden Katalysatortypen. Beide beeinflussen die bei der rein thermischen Esterzersetzung miteinander konkurrierenden Reaktionen (G.), die Kohlensäureausspaltung und die Esterspaltung dahin, daß praktisch nur die letztere auftritt. Die anschließenden Konkurrenzreaktionen der Spaltstücke, die Ester- und Oxyketonbildung beeinflussen beide Katalysatortypen dahin, daß als Endprodukt o.-Oxyketone entstehen. — Die Bleicherden wirken wie „abgeschwächtes" Aluminiumchlorid, denn mit Bleicherden erreichen wir Umwandlungen, wie sie Lederer mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung bei tiefer Temperatur erzielt. Dabei sei aber erwähnt, daß wir z. B. aus **Benzoesäure**-alpha-Naphtholester 25% o.-Oxyketon erhielten und dazu noch 31% seines Benzoats (s. oben S. 14), während Lederer unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen keine Esterumwandlung an diesem Beispiel erzielen konnte.

Trotzdem ist auch hier eine Esterspaltung nicht auszuschließen. Es könnte sich entsprechend den von Skraup und Poller entwickelten Ansichten aus Ester und Aluminiumchlorid das Phenolat ($Ph.O.Al\,Cl_2$) und Säurechlorid bilden. Daß das verhältnismäßig träg reagierende Benzoylchlorid im Gegensatz zu den reaktionsfähigen aliphatischen Säurechloriden unter den milden Bedingungen (0°) nicht in nennenswertem Umfang in den Kern eingreift, ist verständlich. Bei der Aufarbeitung von Lederer bei der die Nitrobenzollösung mit Wasser zersetzt wurde, fallen natürlich nun die Spaltstücke an.

Wenn die angeführten Beispiele zeigen, daß vor allem in quantitativer Beziehung Unterschiede bei der Katalyse mit Bleicherden und Aluminiumchlorid vorliegen, (d. h. verschieden s t a r k e Wirkung bei derselben Wirkungs w e i s e), so soll indessen nicht verschwiegen werden, daß sich auch quali-

tative Unterschiede zeigen. So scheint den Bleicherden vollkommen eine dehydrierende Eigenschaft zu fehlen, die Aluminiumchlorid bei gewissen Ringschlußbildungen zeigt.[25])

Zum Beispiel erhielten Scholl und Seer[26]) beim Verbacken von (4,4') Dibenzoyl-Dinaphthyl (1,1') (a) mit Aluminiumchlorid bei 100° Violanthron (b).

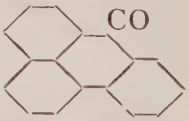
N. (a)

(b)

aus Phenyl-alpha-naphthylketon (c) bei 100° Benzanthron (d)

O. (c)

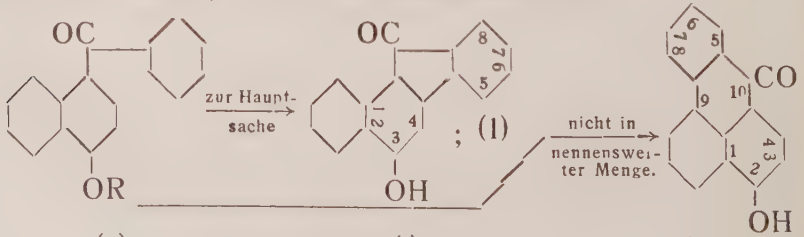
(d)



und aus para-Oxynaphthylphenylketon (e) oder seinem Aethyläther (e) bei 140° v e r m e i n t l i c h 2-Oxy-1,9-Benzanthron (g).

Fierz[27]), der vom Methyläther des para-Oxynaphthylphenylketons (e) ausging, kam zu dem Präparat von Scholl, zeigte aber, daß es 3-Oxy-1,2-Benzufluorenon (f) war und nicht wie Scholl meinte, 2-Oxy-1,9-Benzanthron (g).

P.

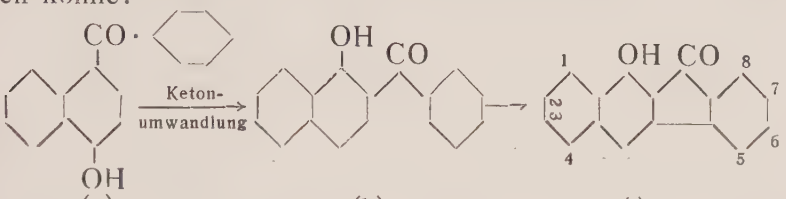


(e) (f) (g)

Wir vermuteten eine dritte, sowohl von Fierz als auch von Scholl außer Acht gelassene Möglichkeit, die darin be-

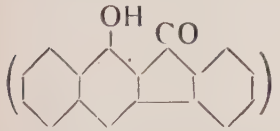
[25]) Vgl. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der org. Chemie (1930).
[26]) Scholl und Seer, A. 394, 172. 398, 91. A. 394, 143.
[27]) Helv. 11, 1042 ff.

steht, daß zuerst unter Entalkylierung die oben erwiesene Umwandlung des para-Oxyketons in das ortho-Oxyketon und darauf eine Bildung von 1-Oxy-2,3-Benzofluorenon (i) stattfinden könne:

Q. 

(e) (h) (i)

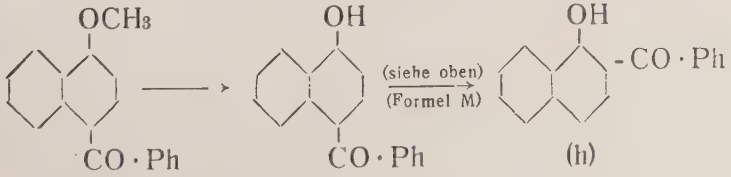
Unsere Vermutung bestätigte sich aber insofern nicht, als das Fierz'sche Produkt (f) keine positive o.-Oxyketonprobe mit Pyraboracetat gab, somit nicht die von uns vermutete Konstitution (i) haben konnte. — Auch erhielten wir beim Verbacken von ortho-Oxynaphthylphenylketon (h) mit Aluminiumchlorid nach der Scholl'schen Methode nicht das Präparat (f) von Fierz und Scholl, sondern ein Produkt, das mit Pyraboracetat starke positive o.-Oxyketonreaktion zeigte (i)



Somit erweist sich beim p.-Oxy-Phenylnaphthylketon die Dehydrierung unter der Wirkung von Aluminiumchlorid schneller als die „Umlagerung" zum ortho-Oxyketon.

Vergleichsuntersuchungen mit Bleicherden bestätigten weiter, daß diesem vollkommen die dehydierende und damit ringschließende Eigenschaft fehlt.

1. Para-metoxynaphthylphenylketon (e) lieferte mit Tonsil nicht 3-Oxy-1,2-Benzofluorenon (f) wie Fierz mit Aluminiumchlorid erhalten hatte, sondern wurde erst entmethyliert und dann zu 86% in o.-Oxyketon umgewandelt:

R. 

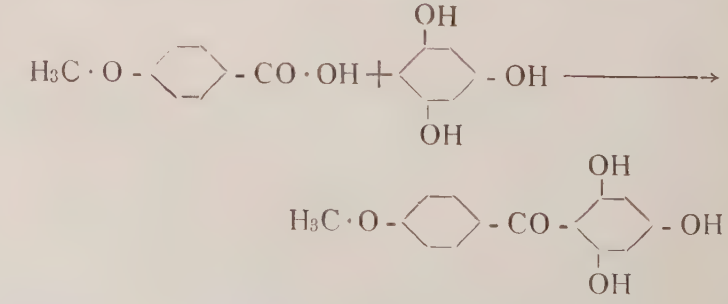
(e) (h)

2. Beim dreistündigen gelinden Sieden mit Tonsil passierte dem ortho-Oxyketon nichts.

Dieser weitgehende qualitative Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Katalysatorenklassen ist bisher der einzige uns bekannte Die überwiegende Ähnlichkeit, die bei der oben gezeigten Esterumwandlung klar zutage tritt, veranlaßte eine weitere Überlegung: Erinnert schon die Bildung von Oxyketonen aus den freien Komponenten bei Gegenwart von Bleicherden, die bekanntlich mit der Esterbildung konkurriert (s. oben), lebhaft an Friedel-Krafts-Synthesen, so wird dieser Zusammenhang noch augenscheinlicher bei der Bildung reiner Ketone. So erhielt z. B. Kaupp: aus Naphthalin und Benzoesäure mit Tonsil ß-Benzoylnaphthalin (s. exper. Teil) [28]).

Während aber Aluminiumchlorid durch nennenswerte Wassermengen reaktionsunfähig wird, könnte man bei den Bleicherden eine geringere Wasserempfindlichkeit vermuten, so daß es durch sie möglich wäre, bei Gegenwart von Wasser Substitutionen in aromatischen Kernen oder gewissen Seitenketten vorzunehmen, z. B. Oxyketone und Phenolester zu bilden.

Für wasserhaltige Systeme interessierten wir uns, da nach den Vermutungen Skraups [29]) die in den Pflanzen enthaltenen Silikatablagerungen als Polykieselsäuren eine Rolle als Stoffwechselregulatoren im obigen Sinne gespielt haben könnten, etwa für Phenolester-, Depsid-, Catechinbildung. So interessierte die Frage, ob z. B. aus Anissäure und Phloroglucin, Anisoylphloroglucin in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Tonsil entsteht:

S. 

[28]) Weitere Beispiele in DRP. 565, 969.
[29]) Chem. Zeitg. Nr. 54, S. 534 (1933).

Bei Versuchen, bei denen Resorcin, Orcin und Phloroglucin mit Benzoesäure oder para-Oxybenzoesäure oder Anissäure oder Gallussäure in wäßriger Lösung in Gegenwart von Tonsil bei Temperaturen um 50° oder 100° gerührt wurden, konnten zwar keine definierten Umsatzprodukte gefaßt werden. Die positive Pyraboracetatfluoreszensprobe und die verschwundene Säure zeigen aber einen Umsatz an. Die Schwierigkeiten dieser Versuche, hauptsächlich ihre Aufarbeitung (da mit zu großen Phenolüberschüssen gearbeitet werden mußte), haben uns hier nicht zu ganz sicheren Ergebnissen geführt.

Wenn also den Versuchen in wäßriger Lösung mit Bleicherden unsere Hoffnungen vorausgeeilt sind, so dürften sie doch zu weiteren, vor allem biochemisch interessierenden Untersuchungen anregen.

Als derzeitige Ergebnisse haben unsere Versuche erwiesen, daß mit Hilfe von Bleicherden Phenolester und Oxyketone aus den freien Komponenten entstehen, wie sich auch Oxyketone bei der Esterspaltung bilden. Diese Vorgänge sind als Konkurrenzreaktionen der freien Komponenten (Säure + Phenol) aber nicht als „Umlagerungen" der Ester aufzufassen.

Eine weitgehende Analogie in der katalytischen Wirkungsweise von Bleicherden und Aluminiumchlorid bei der Esterumwandlung, Keton-, Oxyketonbildung wurde gefunden, aber auch gezeigt, daß ein wesentlicher Unterschied vorhanden ist darin, daß den Erden dehydrierende Eigenschaften fehlen. Dieser Unterschied ließ sich zu neuen Synthesen ausnützen, bei denen die kondensierende (Friedel-Crafts) oder „umlagernde" Wirkung der Bleicherden und die dehydrierende, ringschließende Wirkung des Aluminiumchlorids nacheinander wirkte.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Arbeitsweise.

a) **Präparierung der Bleicherden.**

20 g gewöhnliches, trockenes Tonsil wurden mit 50 g Phenol in einem 250 ccm Rundkolben mit Destillationsabflußröhre unter kräftigem Rühren in gelindem Sieden gehalten. Es ging anfangs Wasser, dann langsam Phenol über, das nach etwa 2 Stunden vollkommen überdestilliert war. Der dunkle Rückstand wurde mit Aether phenolfrei gewaschen und im Trockenschrank bei 110° vom Aether befreit.

Genau so wurden Frankonit, Floridin und Fullererde präpariert.

b) **Versuchsanordnung.**

Die meisten nachfolgenden Versuche wurden in einem Rundkolben mit Destillationsabflußröhre oder in einem Ansatzrohr unter kräftigem Rühren (häufig unter Durchleiten von Stickstoff oder Wasserstoff) ausgeführt. Als Vorlage dienten Saugrohr oder -flasche, die evtl. gekühlt wurden. Weitere Absorptionsgefäße für Keten (Peligothrohr mit Anilin) und Kohlensäure (Spiralflasche mit n/10 Barytlauge) konnten angeschlossen werden.

c) **Versuchsaufarbeitung.**

Die erkaltete (evtl. mit Wasser verdünnte) Reaktionsschmelze wurde in Aether (oder seltener Petroläther) aufgenommen und vom Katalysator abfiltriert. Aus der Aetherlösung wurden mit gesättigter Kaliumbikarbonatlösung die sauren und mit kalter etwa 2 n Natronlauge (aus Petroläther-lösung mit Claisenlauge, d. i. 2 n Natronlauge + dieselbe Menge Methanol) die phenolischen Anteile (Phenol und Oxyketone) herausgeholt. Die gut mit Wasser gewaschene mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aetherlösung wurde auf dem Wasserbad vom Aether befreit (evtl. Vakuum). Es hinterblieb der Neutralanteil, meist Ester.

Die sauren Bestandteile fielen aus der angesäuerten Bikarbonatlösung aus, oder wurden aus ihr ausgeätert und dann durch Verjagen des Aethers isoliert.

Die phenolischen Bestandteile (Phenol und Oxyketone) wurden aus der angesäuerten Alkalilösung ausgeäthert, durch Verjagen des Aethers isoliert und weiter getrennt durch Destillation oder Wasserdampfdestillation.

Versuche.

I. Diäthylessigsäure und alpha-Naphthol.

Aus einer Lösung von 15 g alpha-Naphthol in Diäthylessigsäure wurden während 7 Stunden etwa 150 g von dieser (bei 210° Innentemperatur) abdestilliert, ohne daß zu irgend einer Zeit im Destillat Wasser erkennbar war.

Ein Tropfen Wasser in 5 ccm der Säure ist gut erkennbar.

Wurde dagegen demselben Ansatz 5 g Tonsil vorweg zugesetzt, so beobachtete man schon bei einer Innentemperatur von 180° Wasserentwicklung, die bei beginnendem Sieden anhielt bis nach etwa 3 Stunden nur noch wasserfreie Säure überging.

Nach dem Abfiltrieren von Tonsil wurde die Hauptmenge Säure zunächst abdestilliert. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 17 g (65% der theoretisch möglichen Menge) des ortho-Oxyketons (Boresterreaktion stark positiv) vom Siedepunkt 169—171°/17 mm erhalten.

II. Veresterungsversuche mit Phosphorwolframsäure [1]) als Katalysator.

a) Zimtsäure und Phenol.

Zu der kräftig gerührten Schmelze von 20 g Zimtsäure und 80 g Phenol wurde 5 g Phosphorwolframsäure gegeben und so gelinde geheizt, daß in 2 Stunden etwa 10 ccm Wasser und Phenol überdestillierte. Versuchsdauer 5½ Stunden.

Wie üblich aufgearbeitet wurden zurückerhalten 16 g Zimtsäure (Mischprobe). Die ätherische Lösung wurde durch Wasserdampf vom Phenol befreit, wobei zum Schluß 0,7 g Zimtsäurephenylester übergingen, der beim Erkalten auskristallisierte. (F = 72,5°, Mischprobe). Vom Destillationsrückstand waren alkalilöslich 1,45 g einer dunkelbraunen, schmierig festen Masse, die mit Pyraboracetat [2]) unter der

[1]) Dargestellt aus Natriumwolframat, Natriumphosphat und conc. Salzsäure nach Gmelin.

[2]) Darstllg. nach Ber. 36, 2219.

Quecksilberlampe grün-blau fluoreszierte, also noch ortho-Oxyketon enthielt. Neutral hinterblieben weitere 2,45 g Zimtsäurephenylester (F. = 72,5° aus verdünntem Alkohol).

Übersicht:

Ansatz	Säure umgesetzt	Ester	davon Alkalilösl. Dampfunflüchtig
20 g Zimtsäure 80 g Phenol	4 g = 20%	3,15 g = 53%	1,45 g = 24%

b) **Crotonsäure und Phenol.**

12 g Crotonsäure wurden mit 50 g Phenol und 5 g Phosphorwolframsäure 4½ Stunden kräftig bei 175—180° gerührt. Kohlensäure wurde nicht abgespalten.

Aus der wäßrigen Bikarbonatlösung wurden 0,8 g bei 60°/15 mm siedender wasserheller Flüssigkeit $(C_4H_4O)_x$ [siehe Crotonsäureversuche mit Bleicherden S. 29] ausgeäthert.

Aus der angesäuerten Bikarbonatlösung fielen danach 8 g Crotonsäure aus (Mischprobe). Der alkaliösliche Anteil, der blaugrüne Boresterfluoreszenz zeigte, konnte nicht getrennt werden.

Neutral wurden 7 g Crotonsäurephenylester (93% der umgesetzten Säure) vom Siedepunkt 119°/15 mm erhalten.

III. Veresterungsversuche mit Bleicherden als Katalysatoren.

a) **n.-Buttersäure und Phenol.**

15 g Buttersäure wurden mit 30 g Phenol und 5 g Tonsil bezw. Fullererde auf 170—180° erhitzt, sodaß etwa 10 ccm abdestillierte im Laufe von 3—4 Stunden. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde erhalten:

1. mit Tonsil in 4 Stunden 12 g Ester vom Siedepunkt 218 bis 221°[3]). (43% der Theorie).
2. mit **Fullererde** in 2½ Stunden 3,5 g Ester. (12,5%).

b) **Isovaleriansäure und 1. ortho-Kresol und 2. Kreosol.**

1. 50 g Isovaleriansäure wurden mit 150 g o.-Kresol und 15 g Tonsil 2 Stunden auf 175—180° erhitzt.
   Bei der Aufarbeitung wurden gefunden:

[3]) Vgl. Soc. 55, 547 Sp. 227—228°/700 mm!

50 g (53% der Theorie) Ester vom Siedepunkt [4]) 140 bis 141°/25 mm und 5 g (5,3%) weißes dampfunflüchtiges para-Oxyketon vom F. 74° und Siedepunkt 207°/20 mm (negative Pyraboracetatprobe).

2. 40 g Isovaleriansäure wurden mit 18 g Kreosol C_6H_3(OH 1, OCH_3 2, CH_3 4) und 5 g Tonsil 3½ Stunden auf 180—190° erhitzt.

Bei der gewohnten Aufarbeitung der Aetherlösung konnten Ester und Oxyketone [5]) nicht durch Natronlauge getrennt werden (24 g). Die 24 g Gesamtausbeute wurde daher in Petroläther aufgenommen und mit Claisenlauge die Oxyketone ausgeschüttelt. Es wurde erhalten 12 g Ester vom Siedepunkt. 160—162°/16 mm (41,5% der theoretisch möglichen Menge auf Kreosol berechnet).

c) **Diäthylessigsäure und alpha-Naphthol.** (s. S. 25).

d) **Bernsteinsäure und Phenol.**

10 g Bernsteinsäure wurden mit 50 g Phenol und 5 g Tonsil 1½ Stunden auf 190—195° erhitzt.

Es wurden 9 g Bernsteinsäurediphenylester gefunden. (F. — 119° aus Alkchol, s. auch Ber. 35, 4073: F. = 121°). (= 37% der theoretisch möglichen Menge).

e) **Adipinsäure und Phenol.**

30 g Adipinsäure wurden mit 100 g Phenol und 15 g Tonsil 2 Stunden auf 180—195° erhitzt.

Bei der üblichen Aufarbeitung fand sich: (38% der Theorie), 26 g schwer in Aether löslicher Neutralester vom F. 105° und wenig saurer in Wasser unlöslicher Ester vom F. 95° (beide aus Zyklohexan umkristallisiert).

f) **Phthalsäureanhydrid und Phenol.**

10 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 50 g Phenol und 5 g Tonsil 3 Stunden auf 190—195° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden gefunden: 3 g (14% der Theorie) Neutralester (F. = 70° aus Ligroin) [6]) und 7 g Phenolphthalein (33% der Theorie).

---

[4]) Vgl. C. 1915, II, 739, Kp. 700 mm 174—178°.

[5]) o.-Oxyketone sind häufig sehr schwer löslich in kalter Natronlauge. Vgl. auch Lederer, Journ. pr. 135, 49 ff.

[6]) Vgl. auch B. 13, 419.

g) **Phenylessigsäure und para-Kresol.**

15 g Phenylessigsäure, 50 g p.-Kresol und 5 g Tonsil wurden 3 Stunden auf 190—195° erhitzt.

Gefunden wurden 15 g (60% der Theorie) Ester vom F. 75—76° (aus Zyklohexan), und 4 g (15%) Oxyketon vom Kp. 204°/18 mm und F. 64—65°. 4 g Phenylessigsäure wurde zurückerhalten.

h) **Benzoesäure und 1. Phenol, 2. para-Kresol, 3. alpha-Naphthol.**

1. 12 g Benzoesäure wurden mit 25 g Phenol und 5 g Tonsil etwa 3 Stunden lang im gelinden Sieden gehalten, (180 bis 185°), sodaß langsam 10 ccm überdestillierte.
   Bei der Aufarbeitung wurde 10,6 g Ester (54% der Theorie) vom Fp. 68° [7]) (aus Methanol) erhalten und 4 g p.-Oxybenzophenon (20%) vom F. 133°, das durch Wasserdampfdestillation vom Phenol getrennt wurde. (Das p.-Oxybenzophenon ist dampfunflüchtig).
2. 10 g Benzoesäure wurden mit 20 g p.-Kresol und 2,3 g Tonsil 7 Stunden bei 195° gerührt, sodaß langsam Wasser abdestillierte.
   Bei der Aufarbeitung fanden sich: 3,7 g unverbrauchte Benzoesäure, 7,9 g (45%) p.-Kresylbenzoat vom F. 71,5° [8]) (aus Aether-Alkohol) und 1 g (6%) gelbes ortho-Oxyketon vom F. 84° [9]) (Mischprobe), das starke blaßblaue Pyraborreaktion zeigte und vom p.-Kresol durch Vakuumdestillation getrennt wurde. (Das p.-Kresol wurde bei 94—96°/12 mm abdestilliert. Das Keton hinterblieb im Kolben).
3. 15 g Benzoesäure, 40 g alpha-Naphthol und 5 g Tonsil wurden 2 Stunden auf 240° erhitzt, wobei nur Wasser überdestillierte.

Die Schmelze wurde in Petroläther aufgenommen, daraus mit Bikarbonatlösung die sauren und mit Claisenlauge die phenolischen Anteile herausgeholt. Es wurde gefunden: 4,5 g Benzoesäure-alpha-Naphtholester (14,8% der Theorie) vom F. 56° (aus Aether-Alkohol) [10]) und 14 g (46%) o.-Oxyketon (gelbe Nadeln aus Methanol) vom F. 66° [11]), das vom alpha-

[7]) Vgl. C. r. 118, 1213. F. 68°.
[8]) Vgl. C. r. 118, 1213. F. 71°.
[9]) Ber. 36, 3892, F. 84°.
[10]) Ber. 40, 748. F. = 56°.
[11]) Soc. 97, 226. F. = 77°!

Naphthol durch Vakuumdestillation getrennt wurde. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure prächtig rot und fluoreszierte mit Pyraboracetat gelbgrün.

i) **para-Toluylsäure und Phenol.**

5,5 g p.-Toluylsäure wurden mit 50 g Phenol und 3 g Frankonit 5 Stunden auf 180—185° erhitzt.

Es wurdeng gefunden: 1,1 g unveränderte Säure und 6,7 g (70% der theoretisch möglichen Menge) p.-Toluylphenylester vom F. 71—72° (aus Methanol) [12]).

k) **Anissäure und o.-Kresol.**

20 g Anissäure wurden mit 50 g o.-Kresol und 7 g Tonsil 3 Stunden auf 195—200° erhitzt.

Bei der Aufarbeitung wurde gefunden: 0,5 g unveränderte Säure, 21 g (66%) Ester vom Kp. 216—217°/15 mm und F. 73° (aus Alkohol).

l) **Salicylsäure und Phenol.**

20 g Salicylsäure wurden mit 50 g Phenol und 7 g Floridin 4½ Std. auf 185° erhitzt. Kohlensäure wurde nicht abgespalten.

Außer 7 g unveränderter Säure wurde 16 g (52%) Salol erhalten. F. = 42° (aus Methanol) [13]).

m) **Crotonsäure und Phenol.**

Crotonsäure wurde mit den verschiedenen Bleicherden verschieden lange bei verschiedenen Temperaturen gerührt. Aufgearbeitet wurde wie üblich, wobei aus der Bicarbonatlösung immer wenig wasserhelle bei 60°/15 mm siedende Flüssigkeit kontinuierlich ausgeäthert wurde.

Analyse: 0,0238 g gaben 0,0596 g CO_2 und 0,0139 g H_2O, d. h. die Substanz besteht aus 68,30% C, 6,54% H und 25,16% O, hatte also die Zusammensetzung $(C_4H_4O)^x$ eines inneren Crotonsäureanhydrids: $C_4H_6O_2$-H_2O. Seine Identifizierung lag nicht im Rahmen unserer Arbeit. Der erhaltene Crotonsäurephenylester kochte bei 119°/15 mm.

Die alkalischen Anteile, die durch Wasserdampfdestillation nicht getrennt werden konnten, zeigten mit Pyraboracetat grünblaue Fluoreszenz.

(Übersicht I, s. nächste Seite!)

[12]) Knaut, J. 1858, 406. F. = 71—72°.
[13]) Ph. Ch. 24, 152. F. = 42°.

Übersicht I.

Tem.	Ansatz	Katalys.	Zeit	Ester	$(C_4H_4O)x$	Säure zurück
175—80°	12 g Crotonsäure 50 g Phenol	5 g Tonsil	4 h	9,5 g = 42%	0,5 g	4 g = 33%
„	„	5 g Frankonit	4 h	8,4 g = 37%	0,8 g	7 g = 58%
„	„	5 g Floridin	4½ h	2,5 g = 11%	0,6 g	6,4 g = 52%
„	„	5 g Fullererde	4½ h	2,3 g = 10%	1,5 g	7,8 g = 65%
140°	15 g Crotonsäure 40 g Phenol	3 g Tonsil	57 h	2,5 g = 9%	1,2 g	9,0 g = 60%
175°	12 g Crotonsäure 50 g Phenol	5 g Fullererde	34 h	11,9 g = 53%	0,7 g	3,4 g = 28%

Die letzten beiden Versuche zeigen, daß bei längerer Versuchsdauer bei Fullererde-Katalyse die Esterausbeute gesteigert, hingegen bei Tonsil verschlechtert wird. Der gebildete Ester wird wieder umgewandelt, was die Übersicht II zeigt.

Übersicht II.

Temp.	Ansatz	Katalys.	Zeit	Ester zurück	$(C_4H_4O)x$	Crotonsäure
175—80°	10 g Crotonsäurephenylester 25 g Phenol	3 g Tonsil	48 h	3 g = 30%	0,3 g	1 g

n) **Zimtsäure und Phenol.**

80 g Phenol wurden solange mit Tonsil erhitzt, als Wasser abdestillierte und dann 20 g Zimtsäure zugegeben, so gelinde erhitzt, daß in 5 Std. etwa 20 ccm Wasser und Phenol übergingen. Kohlensäure wurde nicht abgespalten. Bei der Aufarbeitung nach Versuch II a wurden erhalten:

1. 2,5 g unveränderte Zimtsäure.
2. Neutral: 9,25 g dampfunflüchtige rote schmierige Masse, die mehrmals auf heißem Ton abgestrichen und dann auf Alkohol umkristallisiert, 5 g Zimtsäurephenylester von F. = 72,5°[14]) hinterließ (17%).
3. Alkalilöslich: Dampfunflüchtig 7,1 g braunweiße Masse. Aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation kristallisierten 0,4 g bei 80° schmelzende weiße Kristallnadeln aus, die starke gürnblaue Pyraborfluoreszenz zeigten.

o) **Hippusäure und Phenol.**

Ansätze in der Übersicht.

Unverbrauchte Hippursäure und Benzoesäure wurden dadurch voneinander getrennt, daß letztere mit Aether ausgezogen wurde.

Der erhaltene Benzoesäurephenylester (F. = 68° aus verdünntem Methanol, Mischprobe) zeigt, daß die Hippursäure gespalten wurde in Benzoesäure und Glykokoll, nach dem nicht weiter gefahndet wurde.

Übersicht.

Ansatz	Temp.	Dauer	Benzoesäure-phenylester	alkali-löslich	Benzoe-säure	Hippur-säure
25 g Hippursäure 62 g Phenol 5 g Tonsil	160°	50 h	16 g = 57%	46 g (zu 80% Phenol)	0,7 g	3,4 g = 14%
10 g Hippursäure 25 g Phenol 2 g Tonsil	130°	48 h	1,2 g = 11%	20,5 g (zu 82% Phenol)	0,4 g	5,8 g = 58%

Die alkalilöslichen Anteile konnten nicht weiter zerlegt werden. Ihr Phenolgehalt wurde bromometrisch bestimmt[15]).

p) **Benzoesäure und ortho-Nitro-Phenol.**

10 g Benzoesäure, 35 g o.-Nitrophenol und 1 g Tonsil wurden 3 Stunden auf 200° erhitzt.

---

[14]) Ber. 18, 1948. F. = 72°.

[15]) H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, 2. Aufl. S. 577, Braunschweig 1931.

Bei der Aufarbeitung wurde außer unveränderter Säure nur 0,3 g alkaliumlösliche dunkle Masse erhalten.

q) **meta-Nitrobenzoesäure und ortho-Kresol.**

15 g m.-Nitrobenzoesäure, 40 g o.-Kresol und 1 g Tonsil wurden 3 Stunden auf 190—200° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurde außer unveränderter Säure nur 1,5 g alkaliunlöslicher dunkler Sirup erhalten.

IV. Versuche über Esterumwandlungen.

a) **Phenylbenzoat.** F. = 68°.

1. 15 g Phenylbenzoat, 50 g Phenol und 5 g Frankonit wurden 8 Stunden lang auf 180° erhitzt.
2. Derselbe Ansatz wurde 8 Stunden auf 180° erhitzt und durch einen Tropftrichter das überdestillierende Phenolwasser durch Zugabe wassergesättigten Phenols (4 g H_2O in 10 g Phenol) ersetzt.

Bei der üblichen Aufarbeitung wurden außer unverändertem Ester noch para-Oxybenzophenon (F. = 133°) und ortho-Oxybenzophenon (F. = 36°) gefunden [16]). Sie wurden durch Wasserdampfdestillation getrennt.

Übersicht.

1	3 g p.-Oxyketon = 20%	0,5 g o.-Oxyketon = 3%	10,5 g Ester zurück = 70%
2	5,5 g p.-Oxyketon = 37%	0,6 g o.-Oxyketon = 4%	7,8 g Ester zurück = 52%

b) **Versuche mit Resorcindi- und -monoacetat.**

1. Darstellung von Resorcindicetat nach Menki [17]).

50 g Resorcin wurden mit 150 g Essigsäureanhydrid 3 Std. am Rückflußkühler gekocht und der nicht erstarrende bei 147°/12 mm kochende Ester im Vakuum destilliert. Ausbeute: 70 g.

Sein Verseifungsäquivalent wurde zu 95 gefunden, (1,94 g verbrauchten 20,45 ccm n/1 Natronlauge), während es theoretisch 97 sein sollte.

2. Darstellung von Rsorcinmonoacetat [18]).

80 g Resorcindiacetat wurden mit 45 g Resorcin 2 Std.

[16]) A. 210, 251. F. = 133°, M. 17, 102 F. + 36°.
[17]) J. pr. 23, 149.
[18]) C. 1901 II. 250.

lang auf 170° erhitzt und dann im Vakuum zwischen 157 bis 160°/12 mm 105 g farbloses nicht erstarrendes Resorcinmonoacetat aufgefangen.

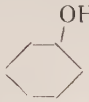
Sein Verseifungsäquivalent betrug 148,8 (1,52 g verbrauchten 10,23 n/1 Natronlauge), theoretisch sollte es 152 sein.

Versuche mit Resorcindiacetat.

12 g Resorcindiacetat wurden mit 1,8 g Bleicherdekatalysator etwa 7 Std. gerührt bei 195° in Stickstoffatmosphäre.

Ein mit Anilin gefülltes Peligothrohr wurde vorgelegt, um Keten als Acetanilid abzufangen. Daran schloß sich die mit Barytlauge gefüllte Spiralflasche an.

Kohlensäure wurde nicht abgespalten. Die Anilinvorlage wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und die darin aufgefangene Essigsäure durch Titration mit n/10 Natronlauge bestimmt. Acetanilid wurde nicht gefunden.

Die Versuchsschmelze wurde nach dem üblichen Verfahren aufgearbeitet. Die alkalilöslichen Anteile bestehend aus festem Resacetophenon (HO -  - CO · CH_3) und Resorcinmonoacetat wurden durch Filtrieren getrennt (Saugpumpe).

Das Resacetophenon, das starke blaßblaue Fluoreszenz mit Pyraboracetat unter der Quecksilberlampe zeigte, wurde identifiziert durch seinen Schmelzrunkt [19]) (F. = 139° aus heißem Wasser), durch Überführen in (3,5) Dibromresacetophenon (F. = 172°) [20]) und in (3,5,x) Tribromresacetophenon (F. = 112°) [21]). Das Resorcinmonoacetat wurde durch Vakuumdestillation gereinigt (Kp. 147°/12 mm).

Die Übersicht zeigt die Resultate:

Katalysator	Dauer	Resaceto-phenon	Resorcinmono-acetat	Essig-säure	Ester zurück
Tonsil	7½ h	6,1 g = 57%	1,3 g = 14%	0,4 g	1,4 g = 12%
Frankonit	7½ h	4,7 g = 54%	1,5 g = 17%	0,6 g	2,6 g = 22%
Floridin	7½ h	2,5 = 29%	2,0 g = 25%	0,4 g	4,9 g = 41%
Fullererde	7½ h	Spuren	3,2 g = 32%	0,3 g	5,3 g = 44%

[19]) J. pr. (2) 23, 148.
[20]) M. 15, 243.
[21]) M. 17, 322.

Versuche mit Resorcinmonoacetat.

12 g Resorcinmonoacetat wurden mit 1,8 g Tonsil bezw. Fullererde 7½ Std. bei 195° unter Stickstoffatmosphäre gerührt.

Aufgearbeitet wurde wie bei den Resorcindiacetatversuchen:

Katalysator	Dauer	Resacetophenon	Essigsäure	Ester zurück
Tonsil	7½ h	10,2 g = 85%	0,2 g = —	—
Fullererde	7½ h	1,3 g = 10%	0,1 g = —	8,8 g = 73,5%

c) **n.-Buttersäure alpha-Naphtholester.**

Dargestellt aus Butirylchlorid und alpha-Naphthol [22]). Wasserhelle Flüssigkeit, die bei 178°/14 mm siedet.

15 g n.-Buttersäure alpha-Naphtholester wurden mit 2,3 g Tonsil bezw. Fullererde verschieden lange bei verschiedener Temperatur gerührt. Kohlensäure wurde nicht abgespalten und Anilide nicht gefunden. Buttersäure wurde wie bei IV b titrimetrisch bestimmt.

Es wurde die Reaktionsschmelze in Petroläther aufgenommen und wie eingangs beschrieben aufgearbeitet.

Die in Claisenlauge löslichen Anteile, alpha-Naphthol und 1 Oxy- 2 Naphthylpropylketon (ortho-Oxyketon) wurden mit wenig kalter 2 n Natronlauge in der alpha-Naphthol sich leicht, das o.-Oxyketon aber schwer löst, behandelt.

Beide wurden durch ihren Schmelzpunkt identifiziert. Das schwach gelb gefärbte o.-Oxynaphthylpropylketon schmilzt bei 85° [23]) und fluoresziert stark gelbgrün mit Pyraboracetat unter der Quecksilberlampe.

Das Versuchsergebnis zeigt die Übersicht (s. S. 35!).

d) **Para-Kresylaenzoat.**

Darstellung mittels Benzoylchlorid in Pyridinlösung [24]). Kp. 180°/12 mm. F. = 71,5°.

15 g p.-Kresylbenzoat wurden mit 2,3 g Tonsil 7½ Stunden bei 195° unter Stickstoff gerührt. — Kohlensäure wurde nicht

[22]) Journ. pr. 135, 54.
[23]) Journ. pr. 135, 54.
[24]) Z. 1869, 618.

Katalysator	Temp.	Dauer	o.-Oxyketon	alpha-Naphthol	Buttersäure	sonstig.	Ester zurück
Tonsil	195°	7½	10,5 g=70 %	0,8 g	0 09 g	—	0,7 g = 5%
Tonsil	132°	16 h	10,6 g=70,5%	0.8 g	0,08 g		1 2g = 8%
Tonsil	65°	16 h	1,2g= 8 %	0,2 g	0,01 g	—	11,1 g = 74%
Fullererde	195°	7 h	1,1 g= 7 %	1,6 g	0,04 g	—	10,8 g = 72%
„	195°	20 h	2 g=13 %	1,9 g	0,03 g	0,8 g Harz	7,8 g = 52%

abgespalten. — Bei der üblichen Aufarbeitung wurde gefunden:

0,6 g Benzoesäure (Mischprobe)
1,4 g (10%) bei 84° (aus Alkohol in schwach gelben Nadeln) schmelzendes o.-Oxyketon (6 Oxy- 3 Methylbenzophenon) und 11,7 g (78%) unveränderter Ester.

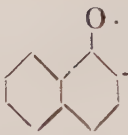
e) **Benzoesäure-alpha-Naphtholester** [25]).

15g Benzoesäure-alpha-Naphtholester wurden mit 2,3 g Tonsil unter Stickstoff 7½ Std. bei 195° gerührt. — Kohlensäure wurde nicht abgespalten.

Die erkaltete dickflüssige Reaktionsmasse wurde mit 90 ccm heißem Petroläther behandelt, sodaß der ganze unveränderte Ester auf jeden Fall gelöst sein mußte (3 g Ester lösten sich gerade in 18 ccm siedendem Petroläther und kamen quantitativ beim Abkühlen wieder heraus) und dann vom ungelösten abfiltriert. Um wie üblich aufarbeiten zu können, wurde zum erkalteten Filtrat so viel Petroläther gegeben, daß sich das Ausgefallene wieder löste. — Außer 6 g unverändertem Esters wurden 1 g alpha-Naphthol und 3,7 g (25% der Theorie) 1 Oxy- 2 Naphthylphenylketon gefunden, die wie in Versuch IV b durch kalte Natronlauge getrennt wurden. Das 1 Oxy- 2 Naphthylphenylketon löste sich in konzentrierter Schwefelsäure prächtig rot und fluoreszierte mit Pyraboracetat gelbgrün. Es schmolz aus verdünntem Methanol umkristallisiert bei 67° [26]). Aus der in heißem Petroläther ungelöst gebliebenen Masse löste Alkohol vom Katalysator weg 3,3 g (31% der theoretisch möglichen Menge) [27]) eines dunklen Oeles, das wir nach einem Verseifungsversuch für das Benzoat

---

[25]) Dargestellt aus alpha-Naphthol und Benzoylchlorid nach B. 40, 748. — F. = 56° (aus Alkohol).
[26]) Soc. 97, 226, F. = 77°!

des 1 Oxy- 2 Naphthylphenylketons (

halten, da es 0,7 g Benzoesäure plus 2,0 g 1 Oxy- 2 Naphthylphenylketon ergab, während aus den 3,3 g des reinen Benzoats 1,15 g Benzoesäure plus 2,35 g o.-Oxy-Keton entstehen müßten.

Übersicht.

3,7 g o.-Oxyketon = 25% d. Theorie	3,3 g benzoyliertes o.-Oxyketon = 31%[27])	1 g alpha-Naphthol	5 g unverändert Ester = 33%

2. 15 g Benzoesäure alpha-Naphtholester wurden mit 15 g para-Kresol und 3½ g Tonsil 16 Std. bei 195° unter Stickstoff gerührt. — Kohlensäure wurde nicht entwickelt.

Aufgearbeitet wurde wie im vorigeen Versuch und gefunden: 9,5 g Ester, welcher durch Vakuumdestillation zerlegt wurde in:
Fraktion 1 (bis 100°/12 mm) 0,4 g Methylbenzoat (entstanden durch Umesterung während der Aufarbeitung),
Fraktion 2 (bis 220°/12 mm) 8,4 g p.-Kresylbenzoat (F. = 71°).
Im Kolben hinterblieben 0,5 g Benzoesäure-alpha-Naphthylester (F. = 56°).

Alkalilöslich: 18,5 g dunkles Oel, das durch Vakuumdestillation zerlegt wurde in:
Fraktion 1 (Kp. 96°/12 mm) 9,6 g p.-Kresol und
Fraktion 2 (bis 215°/12 mm) 6,8 g (Rückstand 0,4 g), die durch kalte Natronlaugen getrennt wurde in 3,8 g alpha-Naphthol und 3 g o.-Oxy-Naphthylphenylketon (F. = 67°).

Übersicht.

Dauer	p. Kresylbenzoat	o. Oxynaphthylphenylketon	alpha-naphthol	Ausgangsester zurück
16 h	8,4 g = 79,3% ber. auf verschwundene p-Kresolmenge	3 g = 20%	3,8 g	0,5 g = 3%

[27]) Diese berechnet sich nach der Gleichung: 1 mol Ester = ½ mol benzoyl. o.-Oxyketon + ½ mol Phenol.

V. Umwandlungsversuche an Aniliden.

a) Acetanilid.

15 g Acetanilid wurden etwa 20 Std. lang bei 195° unter Stickstoff mit 2,3 g Fullererde bezw. Frankonit oder Tonsil gerührt. — Kohlensäure wurde nicht gefunden und auch nicht Keten bezw. Anilid in dem vorgelegten Peligothrohr, das mit Anilin gefüllt war. — Die freie Essigsäure wurde wieder titriert (s. Versuch IV b).

Die erkaltete Reaktionsschmelze wurde zerrieben und abwechselnd mit 2 n. Salzsäure und Aether kalt behandelt. Es hinterblieb der Katalysator. Die Aetherlösung wurde gründlich mit Salzsäure und die ursprüngliche Salzsäurelösung mit Aether durchgeschüttelt.

Die vereinigten Aetherlösungen wurden mit Bicarbonatlösung und Wasser ausgewaschen. Es hinterblieb unverändertes Anilid.

Die vereinigten Salzsäurelösungen wurden mit 2 n.-Natronlauge neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert.

Dampfunflüchtig: para-Alinoacetophenon, F. = 110° (aus verdünntem Alkohol) [28]).

Dampfflüchtig [29]): Anilin, identifiziert durch Geruch, Kp. = 184° und durch Blaufärbung mit Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure.

Übersicht.

Katalysator	Dauer	Ansatz	p. Aminoacetophenon	Anilin	Essigsäure	Anilid zurück
Fullererde	20 h	15 g Acetanilid	5,5 g — 36,5%	0,6 g	0,44 g	6,3 g=42%
Frankonit	20 h	30 g „ „	8 g = 26,5%	3 0 g	1,6 g	15,3 g 51%
Tonsil	22 h	15 g „ „	2,7 g = 17,0%	3,6 g	2,3 g	3,6 g=25%

b) Acetparatoluidid [30]).

15 g Acetparatoluidid wurden mit 2,3 g Fullererde bei 195° 42 Std. lang gerührt. Kohlensäureabspaltung trat nicht ein.

0,04 g Essigsäure wurden durch Titration gefunden. 10,5 g (70%) unverändertes Acetparatoluidid wurden zurückerhalten.

---

[28]) Am. Soc. 35, 1286.

[29]) Bei langer Dauer geht auch noch wenig p.-Aminoacetophenon über.

[30]) Ber. 42, 3481. F. = 147,5°.

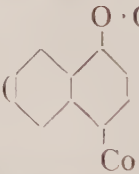
In Salzsäure lösten sich 2,5 g einer braunfesten Masse, die nach p.-Toluidin roch. Sie wurde im Vakuum fraktioniert:
Kp. 86°/13 mm: 1,9 g p.-Toluidin (F. = 44°).

Der im Kolben hinterbleibende Rückstand fluoreszierte nicht mit Pyraboracetat (also kein o.-Aminoketon).

VI. Oxyketon-Umwandlung.

1. Darstellung der para-Oxyketone.

a) 4 Oxy 1-naphthyl-Propylketon (para-Oxyketon) dargestellt nach Lederer [31]) aus Buttersäure-alpha-Naphtholester und Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung bei 0°. F. = 167° aus Methanol.

b) 4 Methoxy 1-Naphthylphenylketon (), dargestellt nach Fierz [32]) aus Alpha-Naphtholmethyläthehr [33]) und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid. — Gelbliche Nadeln, F. = 82° aus Methanol.

c) 4 Oxy- 1 Naphthyl-Phenylketon (para-Oxyketon). Es wurde dargestellt analog der für den Aethyläther gegebenen Vorschrift (Scholl und Seer) [34]), aus 4 Methoxy-Naphthylphenylketon in Eisessig durch Entmetylieren mit Bromwasserstoffsäure. — Gelbliche Kristalle, F. = 164—165° aus Methanol.

2. **Versuche.**

a) **5,5 g 4 Oxy- 1Naphthyl-Propylketon** (para-Oxyketon) wurden mit 0,8 g Fullererde 22 Std. gerührt bei 195°. Es wurde erhalten:
5,1 g (93%) 1 Oxy- 2-Naphthylpropylketon (o.-Oxyketon), F. = 85°, 0,03 g Buttersäure-alpha-Naphtholester und 0,01 g Buttersäure (titriert).

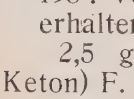
Die geringe Estermenge wurde verseift. Es trat Geruch nach Alpha-Naphthol auf. Bei der Kupplung mit Diazobenzolsulfosäure wurde derselbe rote Farbstoff erhalten, wie er bei

[31]) Journ. pr. 135, 54.
[32]) Helv. XI, 1042.
[33]) A. 327, 114.
[34]) A. 398, 86.

der entsprechenden Kupplung mit reinem Alpha-Naphthol auftrat.

b) **10 g 4-Oxy- 1-Naphthylphenylketon** (Para-Oxyketon) wurden mit 1,5 g Fullererde 16 Std. unter Stickstoff gerührt bei 195°. Versuchsaufarbeitung wie bei Versuch IV e. Es wurde erhalten:

2,5 g (25%) 1 Oxy- 2-Naphthylphenylketon (o.-Oxy-Keton) F. = 67°, 4 g (57% der theoretisch möglichen Menge)[35]) des benzoylierten o.-Oxyketons und 0,2 g (2%) alpha-Naphthylbenzoat (F. = 56°). Das Rohbenzoat des o.-Oxyketons



gab bei seiner Verseifung: 1,0 g Benzoesäure und 2,3 g 1 Oxy- 2 Naphthylphenylketon, während 4 g des reinen Benzoats 1,4 g Benzoesäure und 2,85 g 1 Oxy- 2-Naphthylphenylketon hätten liefern müssen.

c) **1 Oxy- 2 Naphthylphenylketon** (o.-Oxyketon).

4 g o.-Oxy-Keton wurden mit 0,7 g Tonsil in einem Rundkolben mit Steigrohr 3 Std. lang in gelindem Sieden gehalten und dann 2 Std. lang mit 2 n. Natronlauge gekocht vgl. Fierz, Helv. XI, 1045) und vom Katalysator abfiltriert. Beim Ansäuern des Filtrats wurden 3,1 g unverändertes o.-Oxyketon zurückerhalten (F. = 67°).

VII. Ringschlußversuche.

a) **Herstellung von 3-Oxy-1,2-Benzofluorenon** (Formel f., allgemeiner Teil, S. 20) analog der von Fierz (Helv. XI, 1045) angegebenen Vorschrift für die Verbackung von 4 Methoxy-1-Naphthylphenylketon.

10 g 4-Oxy-1-Naphthylphenylketon (p.-Oxyketon) wurden mit der 6 fachen Menge Aluminiumchlorid während einer Stunde bei 145° verbacken. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure zersetzt und mit verdünnter Natronlauge 2 Stunden gekocht. Beim Ansäuern fällt das rote bei 304° schmelzende 3-Oxy-1,2-Benzofluorenon aus, das mit Pyraboracetat **keine** positive o.-Oxyketonreaktion gibt.

b) **Herstellung von 1-Oxy-2,3-Benzofluorenon** (Formel i, allgemeiner Teil, S. 21).

---

[35]) Diese berechnet sich nach der Gleichung: 1 mol Ester = ½ mol benzoyl. o. Oxyketon + ½ mol Phenol.

3 g 1-Oxy-2-Naphthylphenylketon wurden entsprechend mit Aluminiumchlorid verbacken. Es entstanden 2 g eines in Alkali unlöslichen gelben Produktes, das aus Essigsäure umkristallisiert (3 mal) bei 95—96° schmilzt.

Analyse: 0,0335 g Substanz gaben: 0,0998 g CO_2 und 0,0135 g H_2O, d. h.

sie enthielt: C 83,15% und H 4,50%

ber. für $C_{17}H_{10}O_2$ (246,08): 82,90 und 4,10

Es ist also 1-Oxy-2,3-Benzofluorenon. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, wobei mit blossem Auge wahrnehmbare blaue Fluoreszenz auftritt, und fluoresziert mit Pyraboracetat unter der Quecksilberlampe stark grünblau.

c) **5 g 4-Methoxy-1-Naphthylphenylketon** wurden mit 0,8 g Tonsil 21 Std. unter Stickstoff bei 195° gerührt. Versuchsanordnung und Aufarbeitung wie bei IV d. — Bei der Aufarbeitung wurde gefunden: 4,1 g (86%) 1-Oxy-2-Naphthylphenylketon (F. = 67° aus Methanol).

VIII. Friedel-Crafts Reaktionen.

20 g Naphthalin wurden mit 12 g Benzoesäure und 5 g Tonsil 7 Std. lang erhitzt am Steigrohr.

Die durch Aether vom Katalysater befreite Reaktionsschmelze wurde fraktioniert. Zwischen 300—350° wurden 6 g (24,5%) aufgefangen, die mit Zyklohexan angerührt Kristalle vom Schmelzpunkt 58—64° ausfallen ließen. Diese Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert als Nadeln vom Schmelzpunkt 82° erhalten [36]). — Aus konzentrierter alkalischer Pikrinsäurelösung wurde das Pikrat vom Schmelzpunkt 112—113° erhalten [37]). — Das Produkt war demnach ß-Benzoyl-Naphthalin.

Versuch mit Phthalsäure-Anhydrid und Phenol (s. S. 27).

IX. Versuche in wäßriger Lösung.

Die Aufarbeitung verlief so, daß aus der stark verdünnten mit Kaliumbikarbonat gesättigten Reaktionslösung die phenolischen Anteile ausgeäthert wurden. Diese wurden dann mit der 3 bis 5 fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 2—3 Std. lang am Rückflußkühler gekocht und im Vakuum zuerst Essig-

[36]) Z. Kr. 31, 218 u. Ber. 6, 543.
[37]) Bl. (3) 15, 71.

säure, dann Essigsäureanhydrid und schließlich das gebildete Phenolacetat abdestilliert, also Resorcindiacetat (Kp. 147°/12 mm), Orzindiacetat (Kp. 165—170°/17 mm) und Phloroglucintriacetat (Kp. 205°/15 mm). Der hinterbleibende Rückstand, der Ester und Oxyketone in acetylierter Form enthalten konnte, wurde, wo es sich lohnte mit alkoholischer Kalilauge

Übersicht.

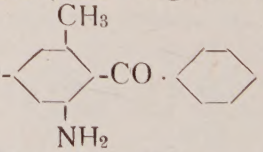
Dauer Std.	Temp. Grad	Versuchsansatz	Säure zurück	ätherlösl.	Phenolacetat	Dest. Rückst. Ester + Oxyk (acethyl.)	Fluorescenzprobe	Verseifung Säure	Verseifung Phenol
a) 96	45	50 g H_2O 50 g Resorcin 9 g Benzoes. 0,5 g Tonsil	2,6 g = 29%	47 g	58 g = 70%	1,5 g	grün-blau	0,1 g	0,98 g
b) 72	45	50 g H_2O 50 g Resorcin 5,5 g p.oxy.Benzoesäure 0,5 g Tonsil	3,6 g = 65%	43 g	58 g = 70%	1,1 g	blaß-blau	—	—
c) 48	100	50 g H_2O 50 g Resorcin 10 g Anissäure 1 g Tonsil	6,8 g = 68%	49,5 g	56,5 g = 72%	0,4 g	blaß-blau	—	—
d) 48	100	50 g H_2O 50 g Resorcin 10 g Galluss. 1 g Tonsil	5,6 g = 56%	51,5 g	72 g = 80%	0,55 g	grünlich	—	—
e) 48	50	25 g H_2O 25 g Orcin 6 g Bezoes. 0,5 g Tonsil	1,43 g = 24%	22 g	26,4 g = 82%	1,8 g	blaß-blau	0,35 g	0,48 g
f) 48	100	25 g H_2O 25 g Orcin 10 g p.oxy.Benzoesäure 1 g Tonsil	7,6 g = 76%	23 g	29,8 g = 88%	1,4 g	blau	—	—
g) 48	100	25 g H_2O 25 g Phloroglucin 10 g p.oxy.Benzoesäure 1 g Tonsil	7,7 g = 77%	18,3 g	42 g = 57%	0,5 g	grün	—	—

verseift in der Erwartung, daß gebildete Ester gespalten würden, nicht aber Oxyketone[38]). Die bei der Verseifung entstehenden Produkte wurden wie üblich isoliert.

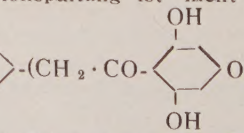
Aus der ausgeätherten bicarbonatgesättigten Reaktionslösung (s. oben!) fiel beim Ansäuern die Säure direkt aus, oder wurde ausgeäthert.

Die positive Fluoreszenzprobe zeigte, daß o.-Oxyketone entstanden sein mußten. Da diese und auch die p.-Oxyketone durch die gewaltsame Verseifung mit alkoholischer Kalilauge evtl. doch gespalten wurden, versuchten wir die Verseifung unter milden Bedingungen durchzuführen:

Aus mehreren Versuchen, bei denen p.-Oxybenzoesäure bei 50° 48 Std. lang gerührt wurde mit Orcin (s. Übersicht, Versuch f) sammelten wir die bei der Aufarbeitung erhaltene gesamte Menge an acetyliertem Ester und Oxyketon (3,7 g) und erhitzten sie 24 Std. lang mit 20 ccm absolutem, mit Ammoniak gesättigtem Alkohol bei 100° im Bombenrohr.

Bei der Aufarbeitung wurde 1 g wasserunlösliche, alkalilösliche, graue Masse gefunden, die mit Pyraboracetat unter der Quecksilberquarzlampe **stark** blaßblau fluoreszierte. — Da die Substanz mit Wasser gekocht kein Ammoniak entwickelte, wohl aber beim Kochen mit Natronlauge, müssen wir sie wohl als ein durch Verseifung des Esters (Depsides?) gebildetes Säureammid ansprechen, die Möglichkeit eines Aminooxyketons[39]), etwa HO-  -OH, ist nicht ausgeschlossen, da eine nähere Identifizierung noch nicht gelang.

---

[38]) Eine Oxyketonspaltung ist nicht ausgeschlossen. Z. B. zerfällt Phloretin () beim Kochen mit Kalilauge in Phloretinsäure und Phloroglucin (A. 172, 357).

[39]) Vgl. Die Überführung von Resorcin in m. Aminophenol (D.R.P. 49, 860).

Zum Schlusse meiner Arbeit möchte ich nicht versäumen, Herrn Professor Dr. S. Skraup für die freundliche Überlassung des Themas und gütigen Ratschläge bei Durchführung der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso möchte ich Herrn Geheimrat Professor Dr. Dimroth für das Interesse danken, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Schneider, wurde geboren am 28. März 1909 in Marne in Holstein als Sohn des Rektors Georg Schneider und seiner Ehefrau Adele, geb. Ibs.

Nach Beendigung meines 6. Lebensjahres besuchte ich drei Jahre lang die Volksschule und anschließend 6 Jahre lang die Realschule in Marne. Ostern 1928 legte ich am Reform-Realgymnasium in Heide (Holstein) mein Abiturientenexamen ab. Vom Sommersemester 1928 bis einschließlich Wintersemester 1929/30 studierte ich an der Universität in Freiburg i. Br. Chemie und anschließend zwei Semester an der Universität in Kiel. Vom S.S. 1931 an studierte ich in Würzburg, wo ich Pfingsten 1931 das erste und Pfingsten 1933 das zweite chemische Verbandsexamen ablegte. Seit dieser Zeit bis März 1936 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Im W.S. 1932/33 war ich als stellvertretender Leiter und im S.S. 1933 als Leiter des Amtes für Leibesübungen in der Würzburger Studentenschaft tätig.

Würzburg, im Mai 1936.

Wilhelm Schneider.

Ich versichere hiermit ehrenwörtlich, daß ich vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt, auch keine anderen Quellen und Hilfsmitteln als die darin angegebene Literatur benutzt habe.

Wilhelm Schneider.